

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 022 497
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80103637.7

(51) Int. Cl.³: C 08 G 18/76, C 08 G 18/10

(22) Anmeldetag: 27.06.80

(30) Priorität: 12.07.79 DE 2928182

(71) Anmelder: BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.01.81
Patentblatt 81/3

(72) Erfinder: Grögler, Gerhard, Dr., von Diergardtstrasse 46, D-5090 Leverkusen (DE)
 Erfinder: Schwindt, Jürgen, Dr., Kleistplatz 4, D-5090 Leverkusen (DE)
 Erfinder: Ganster, Otto, Dr., Berliner Strasse 64, D-5090 Leverkusen (DE)
 Erfinder: Meiners, Hans-Joachim, Dr., Ringstrasse 25, D-5090 Leverkusen (DE)
 Erfinder: Ruprecht, Hans-Dieter, Dr., Andreas-Gryphiusstrasse 3, D-5000 Köln 80 (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE DE FR GB IT NL SE

(54) Verfahren zur Herstellung von elastischen, gegebenenfalls zellförmigen, Polyurethanharnstoffen.

(57) Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls zellförmigen Polyurethanharnstoff-Elastomeren mit einer Rohdichte von mehr als 200 kg/m³ durch Giessen eines Reaktionsgemisches aus

- A) einem NCO-Präpolymeren, hergestellt aus
- 1 Mol einer mindestens 2 zerewitinoeffaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindung vom Molekulargewicht 400 bis 10 000 und
 - 2 bis 10 Mol Diisocyanatodiphenylmethan,
- B) einem aromatischen Diamin, gegebenenfalls
- C) bis zu 50 Mol-%, bezogen auf Komponente B, eines primäre Hydroxylgruppen aufweisenden Polyols mit einem Molekulargewicht von 62 bis 6000, sowie gegebenenfalls
- D) Treibmittel, Aktivatoren, Füllstoffen und weiteren an sich bekannten Zusatzstoffen, wobei das Äquivalentverhältnis zwischen Komponente A und den Komponenten B + C zwischen 0,9 : 1 und 1,3 : 1 liegt, in eine Form, Aushärten des Reaktionsgemisches in der Form und anschließende Entformung,

dadurch gekennzeichnet, dass das NCO-Präpolymere A unter Verwendung eines Isomerengemisches, bestehend aus 15 bis 80 Mol-% 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 20 bis 85 Mol-% 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 0 bis 20 Mol-% 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan hergestellt worden ist.

EP 0 022 497 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Sft/bc/c

Verfahren zur Herstellung von elastischen, gegebenenfalls zellförmigen, Polyurethanharnstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Polyurethanharnstoff-Elastomeren mit verbesserten mechanischen Eigenschaften nach dem Gießverfahren. Die Verbesserung wird erreicht, indem man bestimmte Isomeren-
5 gemische von Diphenylmethandiisocyanat als Isocyanatkomponente beim Aufbau der Elastomeren verwendet.

Es ist bekannt (s. z.B. Vieweg-Höchtlen, Kunststoff-Handbuch, Bd. VII; Carl-Hanser-Verlag, München 1966, S. 206 bis 297), daß sich NCO-Gruppen aufweisende Präpolymere
10 auf Basis von höhermolekularen Polyolen (z.B. Polyether oder Polyester) und symmetrischen Diisocyanaten, wie z.B. 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder 1,5-Naphthylendiisocyanat nach dem Gießverfahren mit kurzkettigen Diolen, vorzugsweise Butandiol-1,4, als Kettenverlängerungsmittel zu hochwertigen Elastomeren verarbeiten lassen.
15 Voraussetzung für eine einwandfreie Qualität der Elastomeren ist jedoch, wie dem Fachmann bekannt ist, daß als Isocyanatkomponente chemisch möglichst reine Diisocyanate eingesetzt werden. So genügen z.B. bereits
20 10 % 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat im 4,4'-Diphenyl-

methandiisocyanat, um das Wertenniveau dieser Elastomeren deutlich zu verschlechtern. Hieraus hergestellte Schuhsohlen werden z.B. im Vergleich zu solchen auf Basis von reinem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat relativ rasch brüchig.

Zum Stand der Technik gehört auch die Herstellung von Polyurethanharnstoffelastomeren nach dem Gießverfahren, wobei NCO-Gruppen aufweisende Präpolymere (im allgemeinen unter Verwendung von Toluylendiisocyanat aufgebaut) mit aromatischen Diaminen als Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch auf diese Weise erhält man hochwertige Elastomere, wie dies z.B. für 3,3'-Dichlordiphenylmethan-4,4'-diamin als Kettenverlängerungsmittel in US-PS 3 188 302 oder für 3,5-Diamino-4-chlor-benzoesäureisobutylester in DE-AS 1 803 635 eingehend beschrieben wird.

Versucht man, derartige Polyurethanharnstoffelastomere nach dem Gießverfahren unter Verwendung von Diphenylmethandiisocyanat als Isocyanatkomponente herzustellen, dann treten sowohl Probleme hinsichtlich der Verarbeitbarkeit des Präpolymeren als auch der mechanischen Eigenschaften des Endproduktes auf:

Präpolymere, die aus 1 Mol höhermolekularer Polyhydroxylverbindung und 2 Molen (oder weniger) an 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan aufgebaut sind, besitzen eine sehr hohe Viskosität, was zu großen Verarbeitungsschwierigkeiten, insbesondere auf Hochdruckmaschinen, führt.

Auf Hochdruckmaschinen können Präpolymere mit Viskositäten von mehr als 2000 mPa.s nicht mehr einwandfrei vermischt werden. Man kann andererseits zur Senkung der Viskosität die Temperatur nicht wesentlich über
5 70°C hinaus erhöhen, da mit zunehmender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit steigt und die Stabilität der Präpolymeren deutlich abnimmt.

Infolge der hohen Viskosität der Präpolymeren auf Basis von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat besitzen die Gieß-
10 ansätze schlechte Fließfähigkeit und sind nur schwer zu homogenisieren, so daß keine großvolumigen Formteile gegossen werden können. Ein weiterer Nachteil derartiger Präpolymerer ist ihre unbefriedigende Lagerstabilität (Dimerisierung der Isocyanatgruppen zu Uretdion-
15 gruppen).

Eine Möglichkeit, die Viskosität der Präpolymeren zu erniedrigen und gleichzeitig ihre Lagerstabilität zu verbessern besteht darin, bei ihrer Herstellung mehr als 2 Mol Isocyanat pro Mol des höhermolekularen Diols
20 einzusetzen, so daß das Präpolymere größere Mengen an freiem monomerem 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan enthält. Nachteilig ist hierbei jedoch, daß auch bei Verwendung wenig reaktiver Diamine die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Kettenverlängerungsreaktion mit
25 wachsendem Gehalt des Präpolymeren an freiem Diisocyanat stark zunimmt, wodurch die Gießzeiten des Reaktionsansatzes zu kurz werden.

Versucht man, die hohe Reaktionsgeschwindigkeit des Gießansatzes dadurch zu senken, daß man die Aminkomponente mit Polyolen verdünnt, so tritt eine weitere Schwierigkeit auf: Die hochsymmetrischen Hartsegmente, die sich aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und aromatischen Diaminen bilden, sind im Reaktionsgemisch nicht ausreichend löslich; diese Hartsegmente fallen daher überwiegend aus, ohne daß sie in ein Polyurethanmolekül eingebaut werden. Infolgedessen sind die mechanischen Eigenschaften dieser Elastomere unbefriedigend.

Schließlich lassen sich Präpolymere auf Basis von reinem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat infolge der hohen Reaktivität der beiden Isocyanatgruppen mit hochreaktiven aromatischen Diaminen, wie z.B. alkylsubstituierten Toluyldiaminen und Phenylendiaminen, in keinem Fall einwandfrei verarbeiten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Gießsysteme zur Verfügung zu stellen, welche einerseits zu Elastomeren mit dem hervorragenden Eigenschaftsbild der Produkte auf Basis von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan führen, andererseits jedoch eine verbesserte Verarbeitbarkeit (auch bei Verwendung der technisch interessanten, hochreaktiven, alkylsubstituierten Phenylendiamine und Diaminodiphenylmethane) besitzen.

Überraschenderweise konnte dieses Problem gelöst werden, indem beim Aufbau der Präpolymerkomponente bestimmte Isomerengemische von Diisocyanatodiphenylmethan eingesetzt wurden. Dies ist deshalb als überraschend

anzusehen, da aufgrund der oben diskutierten Erfahrungen bei diolverlängerten Gießsystemen erwartet werden mußte, daß auch die Eigenschaften von Polyurethanharnstoffelastomeren beim Übergang von reinem 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan zu Isomerengemischen erheblich verschlechtert würden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls zellförmigen Polyurethanharnstoffelastomeren mit einer Rohdichte von mehr als 200 kg/m^3 durch Gießen eines Reaktionsgemisches aus

- (A) einem NCO-Präpolymeren, hergestellt aus
 - (a) 1 Mol einer mindestens 2 zerewitinoffaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindung vom Molekulargewicht 400 bis 10 000, vorzugsweise einer Polyhydroxylverbindung, und
 - (b) 2 bis 10 Mol, vorzugsweise 2,5 bis 5 Mol, Diisocyanatodiphenylmethan,
- (B) einem aromatischen Diamin, gegebenenfalls
- (C) bis zu 50 Mol-%, bevorzugt weniger als 30 Mol-%, bezogen auf Komponente (B), eines primäre Hydroxylgruppen aufweisenden Polyols mit einem Molekulargewicht von 62 bis 6000, vorzugsweise 1000 bis 5000, sowie gegebenenfalls
- (D) Treibmitteln, Aktivatoren, Füllstoffen und weiteren an sich bekannten Zusatzstoffen,

wobei das Äquivalentverhältnis zwischen Komponente (A) und den Komponenten (B) + (C) zwischen 0,9:1 und 1,3:1, vorzugsweise zwischen 1,0:1 und 1,15:1, liegt, in Form, Aushärten des Reaktionsgemisches in der Form und anschließende Entformung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das NCO-Präpolymere (A) unter Verwendung
5 eines Isomerengemisches, bestehend aus

- (i) 15 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 35 bis 70 Mol-%, an 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan,
- 10 (ii) 20 bis 85 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 65 Mol-%, an 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und
- (iii) 0 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 0 bis 15 Mol-%, an 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan,

hergestellt worden ist.

15 Besonders bevorzugt werden zur Herstellung der Präpolymeren (A) bifunktionelle Polyester vom Molekulargewicht 1000 bis 3000 und Polyetherdiole vom Molekulargewicht 1000 bis 5000 eingesetzt.

20 Als aromatische Diamine (B) werden bevorzugt alkylsubstituierte Phenylendiamine und Diphenylmethandiamine verwendet.

Als Abmischkomponente (C) für das Diamin dienen besonders bifunktionelle und polyfunktionelle Polyether

vom Molekulargewicht 1000 bis 5000 mit endständigen Ethylenoxidgruppen, Polyester- und Polycarbonatdiole vom Molekulargewicht 1000 bis 2500, sowie Polytetrahydrofurane vom Molekulargewicht 1000 bis 2000.

- 5 Die Komponenten (a) und (b) werden bei der Herstellung des Präpolymeren in einem solchen Verhältnis umgesetzt, daß auf 1 Äquivalent Polyol mindestens 2 Äquivalente Diphenylmethandiisocyanat-Isomerengemisch kommen. In der Regel liegt ein Überschuß an freiem Isocyanat vor,
- 10 d.h. das Äquivalentverhältnis Polyol/Diisocyanat beträgt etwa 1:2,5 bis 1:5.

- Die Menge der Kettenverlängerererkomponente hängt davon ab, ob das Diamin mit Polyol abgemischt ist oder in reiner Form vorliegt. Daher kann die Menge der Aminkomponente zwischen 10 und 100 Gew.-Teilen/100 Gew.-Teilen
- 15 Präpolymer schwanken, vorzugsweise werden 15 bis 60 Teile Kettenverlängerer pro 100 Gew.-Teilen Präpolymer eingesetzt. In der Regel werden die Präpolymeren bei Kennzahlen von 90 bis 130, bevorzugt bei Kennzahlen von 100 bis 115, mit dem Amin bzw. Amin/Polyol-
- 20 gemisch zur Reaktion gebracht.

- Füllstoffe können sowohl im Präpolymeren mit Anteilen von etwa 1 bis 25 Gew.-% als auch im Amin/Polyolgemisch in Mengen von etwa 1 bis 35 Gew.-% enthalten sein. Die
- 25 eingesetzten Füllstoffe, wie z.B. Ruße oder gefällte Kieselsäuren sowie organische Füllstoffe (z.B. Syrol-Acrylnitril-gepfropfte Polyether oder Polyhydrazodi-

carbonamide in Polyethern) können sowohl die mechanischen Eigenschaften der Elastomeren allgemein verbessern als auch nur bestimmte Eigenschaften des aus dem Elastomer gefertigten Gebrauchsgegenstandes, wie z.B. die
5 Hitzebeständigkeit oder die Rutschfestigkeit (bei Schuhsohlen) günstig beeinflussen.

Das erfindungsgemäße Gießverfahren besitzt folgende, z.T. unerwartete und überraschende Vorteile:

- 10 1. Die zur Präpolymerherstellung eingesetzten Diphenylmethandiisocyanatgemische sind bei Temperaturen $>10^{\circ}\text{C}$ flüssig und daher leicht verarbeitbar.
2. Es werden Elastomere mit außerordentlich gutem mechanischem Wertenniveau erhalten, wobei das Wertenniveau der Elastomere aus Gießsystemen auf Basis
15 von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und kurzkettigen Diolen erreicht oder sogar übertroffen wird.
3. Auch aus Systemen, die durch einen hohen Diisocyanatüberschuß gekennzeichnet sind, lassen sich - im Gegensatz zu solchen auf Basis von 4,4'-Diphenyl-
20 diisocyanat - Elastomere mit hohem mechanischem Wertenniveau herstellen.
4. Die Lagerstabilität der Präpolymeren ist deutlich besser als bei jenen auf Basis von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat.

5. Aufgrund der niedrigen Viskosität der Gießansätze wird das Vergießen, speziell auf Hochdruckmaschinen, wesentlich erleichtert, z.T. erst ermöglicht. Aus der mit zunehmendem Anteil an unsymmetrischem 2,4'-Diisocyanat fallenden Reaktionsgeschwindigkeit ergeben sich weitere Vorteile: Komplizierte Formen lassen sich einwandfrei füllen, wodurch die Formteilqualität ansteigt, d.h. der Ausschuß sinkt.
6. Wegen der relativ geringen Reaktivität der Präpolymeren lassen sich nunmehr auch hochreaktive aromatische Diamine verarbeiten, die mit Präpolymeren auf Basis von reinem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat nicht mehr vergießbar sind.

Für die Herstellung des Präpolymeren (A) in Betracht kommende Verbindungen (a) sind solche mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht in der Regel von 400 bis 10 000. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugsweise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 500 bis 8000, vorzugsweise 800 bis 5000, z.B. mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyether, Polythioether, Polyacetale, Polycarbonate und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind:

- Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die
- 5 Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur
- 10 sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele für solche Carbonsäuren und deren Derivate seien genannt:

- 5 Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellit-säure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäure-anhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlor-phthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure-anhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäure-anhydrid, Fumarsäure, dimerisierte und trimerisierte
- 10 ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten Fettsäuren, wie Ölsäure; Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Äthylen-glykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-
- 15 (1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethylol-äthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Formit,
- 20 Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylen-glykol, Tetraäthylenglykol und höhere Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol und höhere Polypropylenglykole sowie Dibutylenglykol und höhere Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxyl-
- 25 gruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton, oder aus Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycaprinsäure, sind einsetzbar.

Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von Lewis-Katalysatoren wie BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von Äthylenoxid und Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, Glycerin, Sorbit, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Äthanolamin oder Äthylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den DE-Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, sowie auf Formit oder Formose gestartete Polyäther (DE-Offenlegungsschriften 2 639 083 bzw. 2 737 951), kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene sind erfindungsgemäß geeignet.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren,

Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten z.B. um Polythiomischäther, Polythioätherester oder Polythioätheresteramide.

- 5 Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch
10 Polymerisation cyclischer Acetale wie z.B. Trioxan (DE-Offenlegungsschrift 1 694 128) lassen sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.

- Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3),
15 Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol oder Thiodiglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können (DE-Auslegeschriften 1 694 080, 1 915 908 und
20 2 221 751; DE-Offenlegungsschrift 2 605 024).

- Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B. die aus mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Aminoalkoholen,
25 Diaminen, Polyaminen und deren Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl oder Kohlenhydrate, z.B. Stärke, sind verwendbar.
5 Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehydharze sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Die genannten Polyhydroxylverbindungen können vor ihrer Verwendung im Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren noch in der verschiedensten Weise modifiziert
10 werden: So läßt sich gemäß DE-Offenlegungsschriften 2 210 839 (US-Patentschrift 3 849 515) und 2 544 195 ein Gemisch aus verschiedenen Polyhydroxylverbindungen (z.B. aus einem Polyäther- und einem Polyesterpolyol)
15 durch Verätherung in Gegenwart einer starken Säure zu einem höhermolekularen Polyol kondensieren, welches aus über Ätherbrücken verbundenen verschiedenen Segmenten aufgebaut ist. Es ist auch möglich, z.B. gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 559 372 in die Polyhydroxylverbindungen Amidgruppen oder gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 620 487 durch Umsetzung mit polyfunktionellen Cyansäureestern Triazingruppen einzuführen. Durch Umsetzung eines Polyols mit einer
20 weniger als äquivalenten Menge eines Diisocyanato-carbodiimids und anschließende Reaktion der Carbodiimidgruppe mit einem Amin, Amid, Phosphit oder einer Carbonsäure erhält man Guanidin-, Phosphonoformamidin- bzw. Acylharnstoffgruppen aufweisende Polyhydroxyl-

verbindungen (DE-Offenlegungsschriften 2 714 289,
2 714 292 und 2 714 293). Von besonderem Interesse
ist es in manchen Fällen, die höhermolekularen Poly-
hydroxylverbindungen durch Reaktion mit Isatosäure-
anhydrid vollständig oder teilweise in die entspre-
5 chenden Anthranilsäureester überzuführen, wie es in
den DE-Offenlegungsschriften 2 019 432 und 2 619 840
bzw. den US-Patentschriften 3 808 250, 3 975 428
und 4 016 143 beschrieben ist. Man erhält auf diese
10 Weise höhermolekulare Verbindungen mit endständigen
aromatischen Aminogruppen.

Durch Umsetzung von NCO-Präpolymeren mit Hydroxylgruppen
aufweisenden Enaminen, Aldiminen oder Ketiminen und
anschließende Hydrolyse erhält man gemäß DE-Offenle-
15 gungsschrift 2 546 536 bzw. US-Patentschrift 3 865 791
höhermolekulare, endständige Aminogruppen aufweisende
Verbindungen. Weitere Herstellungsverfahren für höher-
molekulare Verbindungen mit endständigen Aminogruppen
oder Hydrazidgruppen werden in der DE-Offenlegungs-
20 schrift 1 694 152 (US-Patentschrift 3 625 871) be-
schrieben.

Erfindungsgemäß können gegebenenfalls auch Poly-
hydroxylverbindungen eingesetzt werden, in welchen
hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate oder
25 Polymerisate in feindisperser oder gelöster Form
enthalten sind. Derartige Polyhydroxylverbindungen
werden z.B. erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen
(z.B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und amino-

- funktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) in situ in den oben genannten, Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen
- 5 läßt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in den DE-Auslegeschriften 1 168 075 und 1 260 142, sowie den DE-Offenlegungsschriften 2 324 1134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833, 2 550 862, 2 633 293 und 2 639 254 be-
- 10 schrieben. Es ist aber auch möglich, gemäß US-Patentschrift 3 869 413 bzw. DE-Offenlegungsschrift 2 550 860 eine fertige wäßrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxylverbindung zu vermischen und anschließend aus dem Gemisch das Wasser zu entfernen.
- 15 Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyhydroxylverbindungen, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern (US-Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695; DE-Auslegeschrift 1 152 536) oder Poly-
- 20 carbonatpolyolen (DE-Patentschrift 1 769 795; US-Patentschrift 3 637 909) erhalten werden, sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Bei Verwendung von Polyätherpolyolen, welche gemäß den DE-Offenlegungsschriften 2 442 101, 2 644 922 und 2 646 141 durch
- 25 Pfropfpolymerisation mit Vinylphosphonsäureestern sowie gegebenenfalls (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid oder OH-funktionellen (Meth)acrylsäureestern modifiziert wurden, erhält man Kunststoffe von besonderer Flammwidrigkeit. Polyhydroxylverbindungen,

in welche durch radikalische Pfropfpolymerisation mittels ungesättigter Carbonsäuren sowie gegebenenfalls weiterer olefinisch ungesättigter Monomere Carboxylgruppen eingeführt wurden (DE-Offenlegungsschriften 2 714 291, 2 739 620 und 2 654 746) können mit besonderem Vorteil in Kombination mit mineralischen Füllstoffen eingesetzt werden.

Bei der Verwendung von modifizierten Polyhydroxylverbindungen der oben genannten Art als Ausgangskomponente im Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren entstehen in vielen Fällen Polyurethankunststoffe mit wesentlich verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Vertreter der genannten erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32-42 und Seiten 44-54 und Band II, 1964, Seiten 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45-71, beschrieben. Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400 - 10 000, z.B. Mischungen von Polyäthern und Polyestern, eingesetzt werden.

Von besonderem Vorteil ist es dabei in manchen Fällen, niedrigschmelzende und hochschmelzende Polyhydroxylverbindungen miteinander zu kombinieren (DE-Offenlegungsschrift 2 706 297).

Die als Isocyanatkomponente (b) bei der Herstellung des NCO-Präpolymeren (A) einzusetzenden Isomerengemische werden nach an sich bekannten Verfahren erhalten, so zum Beispiel durch fraktionierte Destillation des rohen Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanats, wobei sich genau definierte Mischungen von 2,4'-/4,4'-Diphenylmethandiisocyanat isolieren lassen.

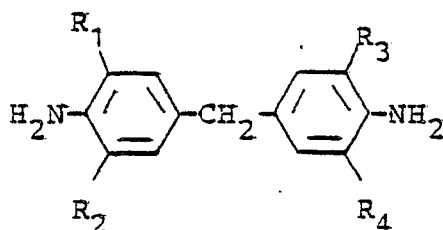
Gegebenenfalls können erfindungsgemäß auch - in Mengen bis zu 10 Mol-%, bezogen auf Komponente (b), weitere aus der Polyurethanchemie an sich bekannte Polyisocyanate mitverwendet werden.

Als Beispiele für aromatische Diamine (B) seien Bisanthranilsäureester gemäß den DE-Offenlegungsschriften 2 040 644 und 2 160 590, 3,5- und 2,4-Diaminobenzoesäureester gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 025 900, die in den DE-Offenlegungsschriften 1 803 635 (US-Patentschriften 3 681 290 und 3 736 350), 2 040 650 und 2 160 589 beschriebenen estergruppenhaltigen Diamine, die Ethergruppen aufweisenden Diamine gemäß DE-Offenlegungsschriften 1 770 525 und 1 809 172 (US-Patentschriften 3 654 364 und 3 736 295), gegebenenfalls in 5-Stellung substituierte 2-Halogen-1,3-Phenylendiamine (DE-Offenlegungsschriften 2 001 772, 2 025 896 und 2 065 869), 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenylmethan, Toluyldiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenyldisulfide (DE-Offenlegungsschrift 2 404 976), Diaminodiphenyldithioether (DE-Offenlegungsschrift 2 509 404), durch Alkylthiogruppen substituierte aromatische Diamine (DE-Offenlegungsschrift 2 638 760), Diaminobenzolphosphonsäureester (DE-Offenlegungsschrift 2 459 491), Sulfonat- oder Carboxylat-

gruppen enthaltende aromatische Diamine (DE-Offenle-
gungsschrift 2 720 166) sowie die in der DE-Offenle-
gungsschrift 2 635 400 aufgeführten hochschmelzenden
Diamine genannt. Beispiele für aliphatisch-aromatische
5 Diamine sind die Aminoalkylthioaniline gemäß DE-Offen-
legungsschrift 2 734 574.

Als für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeig-
net haben sich aromatische Diamine erwiesen, die in o-
Stellung zur Aminogruppe mindestens einen Alkylsubsti-
10 tuenten, vorzugsweise mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,
besitzen. Dazu gehören z.B. 1,3-Diethyl-2,4-diaminoben-
zol, 2,4-Diaminomesitylen, 1-Methyl-3,5-diethyl-2,4-
diaminobenzol, 1-Methyl-3,5-diethyl-2,6-diaminobenzol,
1,3,5-Triethyl-2,6-diaminobenzol oder 3,5,3',5'-Tetra-
15 ethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan.

Weitere Beispiele für derartige Diamine sind solche der
allgemeinen Formel



in welcher

- 20 R_1 für einen Alkylrest, vorzugsweise mit 1 bis 3 C-
Atomen, und
 R_2, R_3 und R_4 für Wasserstoff oder einen Alkylrest, vor-
zugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen, stehen.

Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Gemische aus den genannten Diaminen eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von 1-Methyl-3,5-diethyl-2,4-diaminobenzol oder eine Mischung aus diesem
5 mit 1-Methyl-3,5-diethyl-2,6-diaminobenzol.

Als gegebenenfalls mitzuverwendende Abmischkomponente (C) für das aromatische Diamin (B) kommen die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten, mindestens 2 primäre Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen mit einem
10 Molekulargewicht von 62 bis 6000 in Betracht, vorzugsweise jedoch primäre Hydroxylgruppen aufweisende Polyether, Polyester oder Polycarbonate der oben beschriebenen Art mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 5000.

Die verwendeten Verstärkerfüllstoffe bestehen aus den
15 z.B. bei der Herstellung von Luftreifen verwendeten Materialien wie Ruß, Kieselsäure, metallischen Verstärkungselementen, Glas, Weichmachern und/oder Streckölen. Diese Füllstoffe werden zweckmäßigerweise sehr homogen im NCO-Präpolymeren oder in Komponente (C) dispergiert.
20

Erfindungsgemäß werden noch gegebenenfalls folgende Hilfs- und Zusatzmittel eingesetzt:

Die für die Herstellung von zelligen Polyurethanelastomeren an sich bekannten Treibmittel, z.B. Wasser und/
25 oder leicht flüchtige Substanzen wie Monofluortrichlormethan, Chlordifluormethan, Butan oder Diethylether.

Diese Treibmittel werden jedoch maximal in einer solchen Menge verwendet, daß das fertige Produkt ein Raumgewicht von mindestens 200 kg/m^3 , vorzugsweise mehr als 500 kg/m^3 , besitzt. Besonders bevorzugt werden jedoch erfindungsge-
5 mäß nichtzellige Produkte hergestellt.

Katalysatoren der an sich bekannten Art, z.B. tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylen-
10 diamin, Pentamethyl-diethylentriamin und höhere Homologe (DE-Offenlegungsschriften 2 624 527 und 2 624 528), 1,4-Diaza-
bicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoäthyl-
piperazin, Bis-(dimethylaminoalkyl)-piperazine (DE-
Offenlegungsschrift 2 636 787), N,N-Dimethylbenzyl-
amin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diäthylbenzyl-
15 amin, Bis-(N,N-diäthylaminoäthyl)-adipat, N,N,N',N'-
Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-8-phenyl-
äthylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol,
monocyclische und bicyclische Amidine (DE-Offenlegungs-
schrift 1 720 633), Bis-(dialkylamino)alkyl-äther
20 (US-Patentschrift 3 330 782, DE-Auslegeschrift 1 030
558, DE-Offenlegungsschriften 1 804 361 und 2 618 280)
sowie Amidgruppen (vorzugsweise Formamidgruppen) auf-
weisende tertiäre Amine gemäß den DE-Offenlegungs-
schriften 2 523 633 und 2 732 292). Als Katalysatoren
25 kommen auch an sich bekannte Mannichbasen aus sekun-
dären Aminen, wie Dimethylamin, und Aldehyden, vor-
zugsweise Formaldehyd, oder Ketonen wie Aceton, Methyl-
äthylketon oder Cyclohexanon und Phenolen, wie Phenol,
Nonylphenol oder Bisphenol, in Frage.

Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufweisende tertiäre Amine als Katalysator sind z.B. Triäthanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl-diäthanolamin, N-Äthyl-diäthanolamin, N,N-Dimethyl-äthanolamin, deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden wie Propylenoxid und/oder Äthylenoxid sowie sekundär-tertiäre Amine gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 732 292.

Als Katalysatoren kommen ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen, wie sie z.B. in der DE-Patentschrift 1 229 290 (entsprechend der US-Patentschrift 3 620 984) beschrieben sind, in Frage, z.B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diäthylaminomethyl-tetramethyl-disiloxan.

Als Katalysatoren kommen auch stickstoffhaltige Basen wie Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid, Alkaliphenolate wie Natriumphenolat oder Alkalialkoholate wie Natriummethylat in Betracht. Auch Hexahydrotriazine können als Katalysatoren eingesetzt werden (DE-Offenlegungsschrift 1 769 043).

Die Reaktion zwischen NCO-Gruppen und Zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen wird auch durch Lactame und Azalactame stark beschleunigt, wobei sich zunächst ein Assoziat zwischen dem Lactam und der Verbindung mit acidem Wasserstoff ausbildet. Derartige Assoziats und ihre katalytische Wirkung werden in den DE-Offenlegungsschriften 2 062 288, 2 062 289, 2 117 576 (US-Patentschrift 3 758 444), 2 129 198, 2 330 175 und 2 330 211 beschrieben.

Erfindungsgemäß können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen,

als Katalysatoren, verwendet werden. Als organische Zinnverbindungen kommen neben schwefelhaltigen Verbindungen wie Di-n-octyl-zinn-mercaptid (DE-Auslegeschrift 1 769 367; US-Patentschrift 3 645 927) vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-äthylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Zinn(IV)-Verbindungen, z.B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat oder Dioctylzinndiacetat in Betracht.

Selbstverständlich können alle obengenannten Katalysatoren als Gemische eingesetzt werden. Von besonderem Interesse sind dabei Kombinationen aus organischen Metallverbindungen und Amidinen, Aminopyridinen oder Hydrazinopyridinen (DE-Offenlegungsschriften 2 434 185, 2 601 082 und 2 603 834).

Weitere Vertreter von erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 96 bis 102 beschrieben.

Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, eingesetzt.

Oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren. Als Emulgatoren kommen z.B. die Natriumsalze von Ricinusöl-sulfonaten oder Salze von Fettsäuren mit Aminen wie ölsaures Di-
5 äthylamin oder stearinsäures Diäthanolamin infrage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphtylmethandisulfonsäure oder von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von polymeren Fettsäuren können als ober-
10 flächenaktive Zusatzstoffe mitverwendet werden.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyäthersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, infrage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Äthylenoxid und Propylen-
15 oxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in den US-Patentschriften 2 834 748, 2 917 480 und 3 629 308 beschrieben. Von besonderem Interesse sind vielfach über Allophanatgruppen verzweigte Polysiloxan-Poly-
20 oxyalkylen-Copolymere gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 558 523.

Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine
25 oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammenschutzmittel der an sich bekannten Art, z.B. Tris-chloräthylphosphat,

5 Trikresylphosphat oder Ammoniumphosphat und -polyphosphat, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlämme.

10 Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, 15 Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 103 bis 113 beschrieben.

Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens:

20 Die Reaktionskomponenten werden erfindungsgemäß nach dem an sich bekannten Gießverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z.B. solcher, die in der US-Patentschrift 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß in 25 Frage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

30 Bei der Herstellung von zellulären Produkten kann erfindungsgemäß die Verschäumung auch in geschlossenen

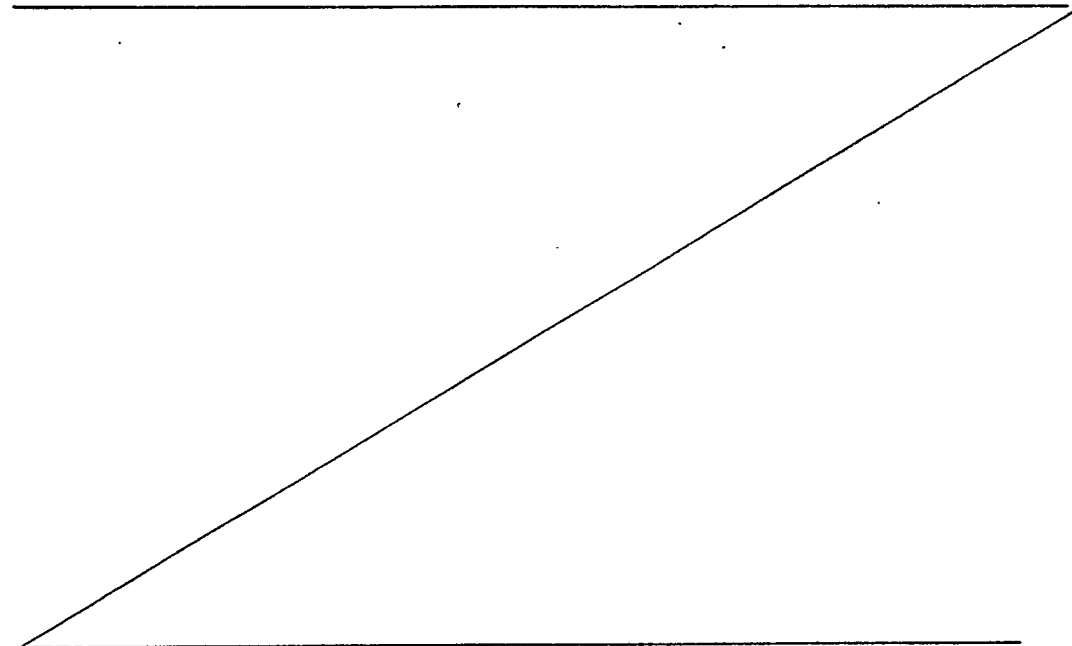
Formen durchgeführt werden.

Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z.B. Aluminium, oder Kunststoff, z.B. Epoxidharz, in Frage. In der Form schäumt
5 das schäumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist, sie kann aber auch so durchgeführt werden, daß das Formteil eine kompakte Haut und
10 einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgemäß kann man in diesem Zusammenhang so vorgehen, daß man in die Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Man kann aber auch so arbeiten, daß man mehr schäum-
15 fähiges Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letztgenannten Fall wird somit unter "overcharging" gearbeitet; eine derartige Verfahrensweise ist z.B. aus den US-Patentschriften 3 178 490 und
20 3 182 104 bekannt.

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich bekannte "äußere Trennmittel", wie Siliconöle, mitverwendet. Man kann aber auch sogenannte "innere Trennmittel", gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trenn-
25 mitteln, verwenden, wie sie z.B. aus den DE-Offenlegungsschriften 2 121 670 und 2 307 589 bekannt geworden sind.

Die erfindungsgemäß hergestellten Elastomere sind relativ weich, weisen jedoch hervorragende mechanische Eigenschaften auf. Sie werden überall dort eingesetzt, wo hochwertige, weiche, kautschukelastische Stoffe
5 benötigt werden und können daher Gummi in vielen seiner Anwendungsgebiete ersetzen. Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäß hergestellten nichtzellulären Elastomere für die Herstellung von Luftreifen bzw. Bestandteilen derartiger Reifen (vor allem für die
10 Herstellung abriebfester Laufflächen), aber auch für flexible Karosserieteile von Fahrzeugen, Rammschutz- und Scheuerleisten, Dichtungen, Keilriemen, Laufrollen und Matten. Zelluläre Elastomere werden z.B. für Federelemente, Stoß- und Schwingungsdämpfer sowie Schuh-
15 sohlen eingesetzt und allgemein für dieselben Anwendungsgebiete wie Moosgummi.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren. Wenn nicht anders vermerkt, sind Mengenangaben als Gewichtsteile bzw. Gewichtsprocente zu verstehen.
20



Beispiel 1 (Vergleichsversuch)

2000 g eines linearen Polypropylenglykolethers (Molekulargewicht 2000; OH-Zahl 56) werden mit 920 g 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan auf 70°C erwärmt und bis zu einem
5 NCO-Gehalt von 7,65 % bei dieser Temperatur gehalten.

500 g des NCO-Präpolymeren werden bei 80°C kurz im Wasserstrahlvakuum entgast und innerhalb von 30 Sekunden mit 40 g Butandiol innig vermischt. Der Reaktionsansatz wird in eine auf 100°C erwärmte Form gegossen und
10 nach der Entformung noch 24 Stunden bei 110°C getempert. Die Gießzeit der Mischung beträgt ca. 2 bis 3 Minuten. Nach 10 Minuten kann der Probekörper entformt werden. Die mechanischen Eigenschaften des Elastomers sind in Tabelle 1 angegeben.

15 Beispiel 2 (Vergleichsversuch)

Wiederholt man Beispiel 1, verwendet jedoch an Stelle des reinen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethans eine Mischung von 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan im Verhältnis 1:1, so erhält man ein Präpolymer mit
20 einem NCO-Gehalt von 7,6 %.

Werden jeweils 500 g dieses NCO-Präpolymeren in der in Beispiel 1 angegebenen Weise mit 40 g Butandiol-1,4 vernetzt, so erhält man nach einer Gießzeit von 3 Minuten nur unelastische, weiche Materialien mit thermo-

plastischem Charakter und allgemein im Vergleich zu Beispiel 1 sehr schlechtem Wertenniveau.

Beispiel 3 (Vergleichsversuch)

1000 g eines linearen Polyesters aus Adipinsäure und
5 Ethylenglykol (Molekulargewicht 2000; OH-Zahl 56) werden mit 280 g 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan 3 Stunden auf 60 bis 70°C erwärmt. Nach dem Erkalten erhält man ein festes, wachsartiges Addukt (NCO-Gehalt: 4 %).

500 g dieses NCO-Präpolymeren werden bei 80 bis 90°C
10 kurz entgast und mit 52,5 g geschmolzenem 3,5-Diamino-4-chlor-benzoesäureisobutylester innerhalb von 30 Sekunden homogen vermischt. Die Mischung wird nun in eine auf 100°C vorgewärmte Form gegossen. Das reagierende Gemisch bleibt 2 bis 3 Minuten gießbar und verfestigt
15 sich nach 6 bis 7 Minuten. Nach dem Entformen wird 24 Stunden bei 110°C getempert.

Beispiel 4

Verwendet man an Stelle des reinen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethans eine Mischung aus 65 % 2,4'- und 35 %
20 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, so erhält man ein Präpolymeres mit einem NCO-Gehalt von 4 %.

500 g dieses Präpolymeren werden, wie in Beispiel 3 beschrieben, mit 3,5'-Diamino-4-chlorbenzoesäureisobutylester kettenverlängert. Die mechanischen Daten
25 des Elastomers sind in Tabelle 1 angegeben.

Aus den Beispielen 1 und 2 geht hervor, daß bei einer Glykolvernetzung nur das 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, jedoch nicht Gemische von 2,4'-/4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan geeignet sind.

- 5 Aus den Beispielen 3 und 4 läßt sich hingegen überraschenderweise erkennen, daß die Verwendung von Gemischen aus 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan an Stelle des reinen 4,4'-Isomeren bei der Aminvernetzung vor allem Vorteile hinsichtlich der Zugfestigkeit mit sich bringt.

10 Beispiel 5 (Vergleichsversuch)

- 100 Gew.-Teile eines Präpolymeren (NCO-Gehalt 10,7 %), hergestellt aus einem linearen Polypropylenglykopolyether vom Molekulargewicht 1000 (OH-Zahl 112) und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, werden mit einem Gemisch
15 von 21,7 Gew.-Teilen 3,3'-Dichlordiphenylmethan-4,4'-diamin und 75 Gew.-Teilen eines linearen Polyethers vom Molekulargewicht 2000, welcher endständig Ethylenoxidsequenzen enthält, so daß mehr als 90 % primäre OH-Gruppen vorhanden sind, und 0,05 g Dibutylzinndi-
20 laurat vermischt.

Das reagierende Gemisch wird in eine vorgeheizte offene Form gegossen und nach weniger als 5 Minuten entformt.

Die mechanischen Daten der Formteile einer Rohdichte von ca. $1,02 \text{ g/cm}^3$ sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiel 6

Die Rezeptur entspricht Beispiel 5, jedoch wird statt des reinen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethans ein Gemisch von 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (1:1) zur Herstellung des Präpolymeren verwendet. Ergebnisse siehe Tabelle 2.

Beispiele 7 und 8

Rezeptur und Arbeitsweise entsprechen Beispiel 5 und 6, wobei an Stelle des 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenylmethans 23,5 Gew.-Teile 3,3'-Dimethylmercapto-4,4'-diaminodiphenylmethan verwendet werden. Ergebnisse siehe Tabelle 2.

Beispiel 9 (Vergleichsversuch)

100 Gew.-Teile eines Präpolymeren (NCO-Gehalt 4,9 %), hergestellt aus einem 7 % Ruß enthaltenden linearen Polypropylenglykolpolyether, welcher mit Ethylenoxid so modifiziert wurde, daß endständig 90 % primäre OH-Gruppen bei einer OH-Zahl um 28 resultieren, und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan werden mit einem Gemisch aus 45 Gew.-Teilen desselben Polyethers und 12,3 Gew.-Teilen 3,3'-Dimethylmercapto-4,4'-diaminodiphenylmethan, 0,05 g Dibutylzinndilaurat und 0,5 g Dibutylphosphat vermischt.

Das reagierende Gemisch wird wie in Beispiel 5 beschrieben zu einem Elastomer verarbeitet. Mechanische Werte: siehe Tabelle 2.

Beispiel 10

- 5 Beispiel 9 wird wiederholt, jedoch wird an Stelle des reinen 4,4'-Isomeren ein Gemisch aus 50 % 2,4'- und 50 % 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan verwendet.

- 10 Die Beispielpaare 5, 6 und 7, 8 sowie besonders ausgeprägt das Beispielpaar 9, 10 zeigen, daß die mechanischen Daten von Harnstoffgruppen aufweisenden Elastomeren auf Basis von 2,4'-/4,4'-Diisocyanatodiphenylmethangemischen vor allem in der Zugfestigkeit den Elastomeren überlegen sind, welche auf Basis des reinen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethans hergestellt wurden.

- 15 Beispiele 11 bis 14

Zur Präpolymerherstellung wird der in Beispiel 9 beschriebene Polyether der OH-Zahl 28 verwendet.

- 20 Als Aminvernetzer dient 3,5-Diamino-4-methylbenzoesäure-2-ethylhexyl-ester. Das Präpolymere wird, wie in Beispiel 5 beschrieben, bei einer Kennzahl von 110 mit dem Amin zum Elastomer umgesetzt. Die Zusammensetzung des Diisocyanats, der NCO-Gehalt des Präpolymeren sowie die mechanischen Daten der erhaltenen Elastomere sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiele 15, 16

Die Versuchsdurchführung entspricht Beispiel 11 bis 14, wobei lediglich statt des 3,5-Diamino-4-methylbenzoesäureesters ein technisches Gemisch von Diethyltoluylendiamin verwendet wird.

Ergebnisse siehe Tabelle 2.

Beispiele 17 bis 23

Untersucht wird der Einfluß des 2,2'-/2,4'-/4,4'-Isomerenverhältnisses in Präpolymersystemen auf Basis von Diisocyanatodiphenylmethan.

Zur Präpolymerherstellung wird der in Beispiel 9 beschriebene Polyether der OH-Zahl 28 verwendet, wobei das Präpolymer einen NCO-Gehalt von 5 % aufweist.

Als Vernetzer wird eine Kombination aus technischem Diethyltoluylendiamin (14,2 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Präpolymer), 0,5 Gew.-Teilen Trimethylolpropan, 68 Gew.-Teilen des in Beispiel 9 beschriebenen Polyethers der OH-Zahl 28 sowie 17 Gew.-Teilen eines auf Trimethylolpropan gestarteten Polypropylenoxids mit endständigen Ethylenoxidsequenzen (OH-Zahl: 28) herangezogen.

Zur Katalyse wird eine Mischung aus 0,05 Gew.-Teilen Dibutylzinndilaurat und 0,3 Gew.-Teilen Diaminobicyclooctan auf 100 Gew.-Teile Vernetzer verwendet.

Die mechanischen Daten der Elastomere sind in Tabelle 3 angegeben.

Aus den Beispielen 17 bis 27 läßt sich zweierlei erkennen:

- 5 1. Im Bereich eines Isomerenanteils von 35 bis 70 Mol-% 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan befindet sich ein Optimum bezüglich des mechanischen Wertenniveaus der Elastomeren, besonders hinsichtlich Zugfestigkeit und Weiterreißfestigkeit (Beispiele 18,19,20).
- 10 2. Mit zunehmendem Anteil an 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan sinken die mechanischen Werte ab (Beispiele 22, 23).

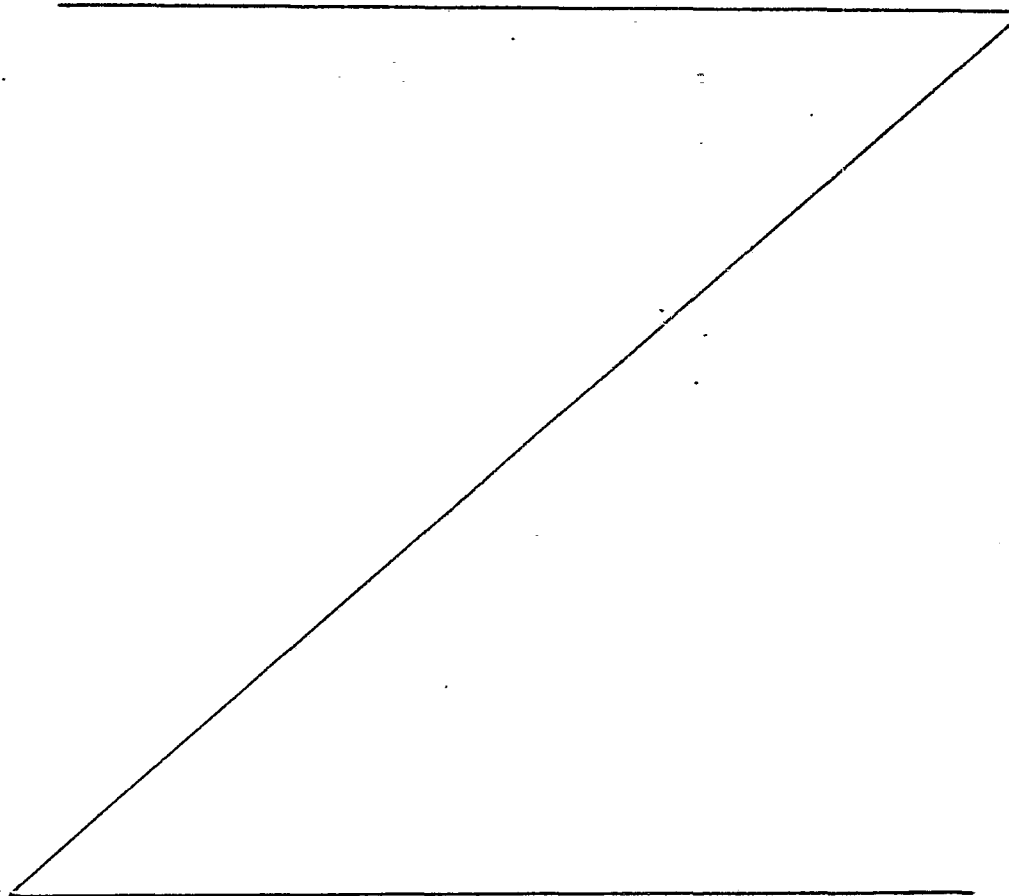


Tabelle 1: Mechanische Eigenschaften der nach Beispiel 1 bis 4 hergestellten Elastomeren

Bei- spiel	Art der Ver- längerung; Vernetzer	Isocyanat	NCO-Gehalt des Präpoly- meren (%)	Mechanische Daten			Shore- Härte	Elastizität (%)
				Zugfestig- keit (MPa)	Bruchdeh- nung (%)	Weiterreiß- widerstand (kN/m)		
1	Glykolvernet- zung	4,4'-Diiso- cyanatodi- phenylme- than	7,65	18	420	20	80	36
2	Glykolvernet- zung	50 % 4,4'- und 50 % 2,4'-Diiso- cyanatodi- phenylmethan	7,7	Das Material zeigt thermoplastische Eigenschaften				
3	Aminvernet- zung	4,4'-Diphe- nylmethandi- isocyanat	4,0	20,5	520	42	91	34
4	Aminvernet- zung	35 % 4,4'- und 65 % 2,4'-Diiso- cyanatodi- phenylmethan	4,0	26,8	580	42,5	92	35

Zugfestigkeit und Bruchdehnung wurden nach DIN 53504 bestimmt;
Weiterreißwiderstand nach DIN 53515; Shore-A-Härte nach
DIN 53503 und Elastizität nach DIN 53512.

Tabelle 2: Mechanisches Wertenniveau der nach den Beispielen 5 bis 16 erhaltenen Elastomeren

Bei- spiel Nr.	Zusammensetzung des Diisocyanat- todiphenylme- thans		NCO-Gehalt des Präpo- lymeren %	Amin	Zugversuch nach DIN 53504				Weiterreiß- widerstand (kN/m)	Shore-A- Härte
	2,4'-%	4,4'-%			δ 100 % (MPa)	δ 300 % (MPa)	δ B (MPa)	δ B (%)		
5	-	100	10,7	3,3'-Dichlor- 4,4'-diamino- diphenylme- than	5,7	7,0	9,3	320	39,5	90
6	50	50	10,7	"	5,8	8,6	11,3	440	44,0	88
7	-	100	11,5	3,3'-Dimethyl- mercaptop-4,4'- diaminodiphe- nylmethan	5,7	9,0	9,3	320	39,5	90
8	50	50	11,5	"	5,9	9,1	14,6	490	44,1	88
9	-	100	4,9	"	-	-	1,2	37	6,9	56
10	50	50	4,9	"	2,1	3,9	6,2	651	19,8	62
11	-	100	3,4	3,5-Diamino- 4-methylben- zoesäure-2- ethylhexyl- ester	3,5	5,6	11,9	1080	29,5	74
12	50	50	3,2	"	3,5	5,7	13,7	1000	29,6	75
13	-	100	4,8	"	4,8	6,9	11,9	740	37,7	89
14	50	50	4,8	"	4,4	7,1	17,4	890	38,2	84
15	-	100	3,6	technisches Diethyltolu- ylendiamin	3,4	5,9	9,9	700	24,7	71
16	50	50	3,2	"	3,2	6,2	18,4	833	26,8	69

Tabelle 3: Mechanisches Wertenniveau der nach den Beispielen 17 bis 23 erhaltenen Elastomeren

Bei- spiel Nr.	Zusammensetzung des Diisocyanat- diphenylmethans (%)			NCO-Gehalt des Präpoly- meren %	Amin	Zugversuch nach DIN 53504				Weiterreiß- widerstand (kN/m)	Shore-A- Härte
	2,2'	2,4'	4,4'			σ_{100} % (MPa)	σ_{300} % (MPa)	σ_B % (%)	ϵ_B % (%)		
17			100	4,97	technisches Di- ethyltoluylen- diamin	2,0	3,80	11,1	850	16,0	60
18		70	30	4,94	"	2,0	3,85	13,3	950	18,7	60
19		50	50	4,88	"	2,0	3,8	14,5	1100	21,0	59
20		35	65	4,93	"	1,95	3,8	12,5	980	18,0	60
21		15	85	5,0	"	2,0	3,85	11,8	880	16,5	60
22	10	50	40	4,91	"	1,8	3,4	13,5	1125	18,3	58
23	20	50	30	4,96	"	1,6	3,1	11,5	1150	18,3	56

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls zell-
förmigen Polyurethanharnstoff-Elastomeren mit einer
Rohdichte von mehr als 200 kg/m^3 durch Gießen eines
5 Reaktionsgemisches aus
- A) einem NCO-Präpolymeren, hergestellt aus
- a) 1 Mol einer mindestens 2 zerewitinoffaktive
Wasserstoffatome aufweisenden Verbindung vom
Molekulargewicht 400 bis 10 000 und
10 b) 2 bis 10 Mol Diisocyanatodiphenylmethan,
- B) einem aromatischen Diamin, gegebenenfalls
- C) bis zu 50 Mol-%, bezogen auf Komponente B, ei-
nes primäre Hydroxylgruppen aufweisenden Poly-
ols mit einem Molekulargewicht von 62 bis 6000,
15 sowie gegebenenfalls
- D) Treibmitteln, Aktivatoren, Füllstoffen und wei-
teren an sich bekannten Zusatzstoffen,
wobei das Äquivalentverhältnis zwischen Kompo-
nente A und den Komponenten B + C zwischen 0,9:1
20 und 1,3:1 liegt, in eine Form, Aushärten des
Reaktionsgemisches in der Form und anschließende
Entformung,
- dadurch gekennzeichnet, daß das NCO-Präpolymere A
unter Verwendung eines Isomerengemisches, bestehend
25 aus

15 bis 80 Mol-% 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan,
20 bis 85 Mol-% 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und
0 bis 20 Mol-% 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan

hergestellt worden ist.

- 5 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das NCO-Präpolymere unter Verwendung eines Iso-
merengemisches, bestehend aus

35 bis 70 Mol-% 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan,
30 bis 65 Mol-% 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und
10 0 bis 15 Mol-% 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan

hergestellt worden ist.

- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeich-
net, daß bei der Herstellung des NCO-Präpolymeren A
ein Molverhältnis der Komponenten a) und b) zwischen
15 1:2,5 und 1:5 eingehalten worden ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0022497
Nummer der Anmeldung

EP 80 10 3637

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - A - 2 635 400</u> (BAYER) * Seite 1, Patentanspruch 1; Seite 17, Zeile 1; Seite 23, Absatz 1 *	1	C 08 G 18/76 C 08 G 18/10
A	<u>FR - A - 2 352 846</u> (BAYER) * Seite 12, Patentanspruch 1; Seite 3, Zeilen 14-24; Seite 5, Zeilen 15-19 *	1	
A	<u>FR - A - 2 380 309</u> (MOBAY) * Seite 8, Patentanspruch 1 *	1	
D, A	<u>US - A - 3 188 302</u> (J.C. LORENZ) * Spalte 1, Zeilen 39-62; Spalte 4, Zeilen 22,23 und 50-73 *	1	C 08 G 18/76 C 08 G 18/10 C 08 G 18/12
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 08 G 18/76 C 08 G 18/10 C 08 G 18/12
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	4. September 1980	v. PUymbroEck	